

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-169088

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/34

B32B 27/00

B32B 27/28

(21)Application number : 07-332118

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1995

(72)Inventor : FURUYA HIROYUKI

IDA JIYUNYA

HASE NAOKI

INOUE SHINJI

NAGANO KOSAKU

(54) ADHESIVE INSULATING FILM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart heat resistance and to omit a process applying an adhesive at a time of use by forming a membrane layer composed of a thermoplastic layer composed of a thermoplastic resin with specific glass transition temp. and water absorption of a specific value or less on the single surface or both surfaces of a polyimide film having no adhesiveness.

SOLUTION: A membrane composed of a polyimide type thermoplastic resin having glass transition temp. having function of an adhesive of 100-250° C and water absorption of 1% or less, especially, a polyimide copolymer, a polyamide acid copolymer or a polyisoimide copolymer is laminated on the single surface or both surfaces of a polyimide film having no adhesiveness at temp. near to the glass transition temp. of the copolymer to obtain an adhesive insulating film. This adhesive insulating film is excellent in processability and heat resistance and shows excellent adhesiveness at low temp., is low in water absorption and excellent in dielectric characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169088

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	27/34		B 3 2 B	27/34
	27/00			27/00
				Z
				A
	27/28		27/28	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-332118

(22) 出願日 平成7年(1995)12月20日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 古谷 浩行

滋賀県大津市木の岡町24-7-105

(72) 発明者 井田 純哉

京都府向日市寺戸町乾垣内41-201

(72) 発明者 長谷 直樹

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

(72) 発明者 井上 真次

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

(74) 代理人 弁理士 楠本 高義

最終頁に続く

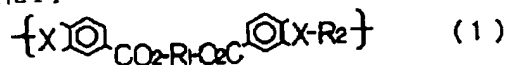
(54) 【発明の名称】 接着性絶縁フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、かつ低温で優れた接着性を示し、更には吸水性が低く誘電特性に優れ、FPCのカバーレイフィルムやベースフィルムとして好適に用いることができ、FPCの製造工程を簡略化できる接着性絶縁フィルムとその製造方法を提供することを目的とする。

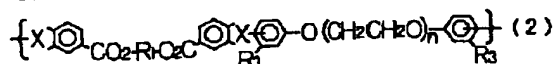
【解決手段】 接着性を有しないポリイミドの片面又は両面に、一般式(1)化1

【化1】



及び一般式(2)化2

【化2】

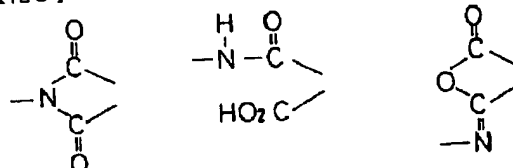


ortho-, meta-, para-
n=1, 2, 3, 4

式中(1)(2)中、R₁、R₂は2価の有機基、R₃は水素、メチル基、フェニル基から選択される有機基を

示し、nは1~4の整数である。また、Xは、化3

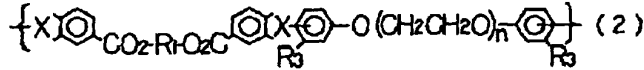
【化3】



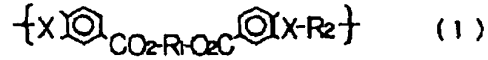
から選択される3価の結合基である。)で表されるブロック単位の双方または少なくとも一方からなる共重合体から製造した接着性ポリイミドフィルムを配設して熱圧着させることにより、容易に銅張積層テープを作製することができ、耐熱性、可撓性に優れたFPCを製作することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 接着性を有しないポリイミドフィルムの片面又は両面に、ガラス転移温度（ T_g ）が 100°C ～ 250°C であり、かつ吸水率が1%以下である熱可塑性樹脂からなる薄膜層を構成してなることを特徴とする接着性絶縁フィルム。



*【請求項2】 前記熱可塑性樹脂が、一般式（1）化1【化1】



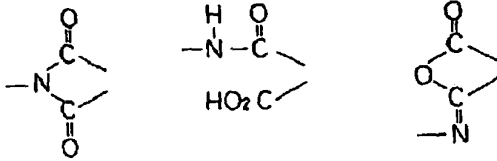
及び一般式（2）化2

【化2】

ortho-, meta-, para-
 $n=1, 2, 3, 4$

（式中、 R_1 、 R_2 は2価の有機基、 R_3 は水素、メチル基、フェニル基から選択される有機基を示し、 n は1～4の整数である。また、 X は、化3

【化3】

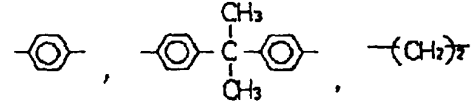


から選択される3価の結合基である。）で表されるブロック単位の双方又は少なくとも一方からなるポリイミド共重合体、ポリアミド酸共重合体、ポリイソイミド共重合体であることを特徴とする請求項1に記載する接着性※

※絶縁フィルム。

【請求項3】 前記一般式（1）、（2）中の R_1 が化4

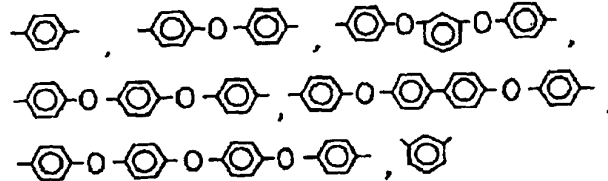
【化4】



20 に示す2価の有機基の群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載する接着性絶縁フィルム。

【請求項4】 前記一般式（1）中の R_2 が化5

【化5】



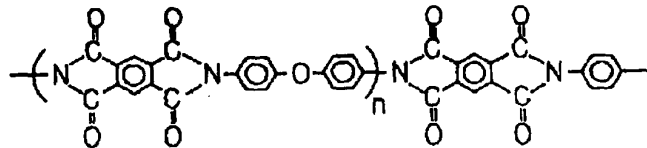
に示す2価の有機基の群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載する接着性絶縁フィルム。

【請求項5】 前記共重合体の一般式（1）（2）で表されるブロック単位の繰り返し数において、モル分率（（1）／（2））が50／50から99／1の範囲で★

★あることを特徴とする請求項2に記載する接着性絶縁フィルム。

【請求項6】 前記接着性を有しないポリイミドフィルムが、化6

【化6】



で表される繰り返し単位を有するポリイミド共重合体からなることを特徴とする請求項1に記載する接着性絶縁フィルム。

【請求項7】 前記請求項2乃至請求項5のいずれかに記載する一般式（1）及び一般式（2）で表される繰り返し単位を有するポリイミド系共重合体からなる熱可塑性樹脂を用いた薄膜フィルムを、接着性を有しないポリイミドフィルムの片面又は両面に配設して熱的にラミネートすることを特徴とする接着性絶縁フィルムの製造方

法。

【請求項8】 前記請求項2乃至請求項5のいずれかに記載する一般式（1）及び一般式（2）で表される繰り返し単位を有するポリイミド系共重合体からなる熱可塑性樹脂のワニス、接着性を有しないポリイミドフィルムの片面又は両面に流延塗布して乾燥させることを特徴とする接着性絶縁フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は接着性絶縁フィルムとその製造方法に関する。詳しくは加工性、接着性に優れ、特に低吸湿性、誘電特性にも優れるという特徴をもち、フレキシブルプリント基板（以下、FPCという。）あるいはリードオンチップ・リードフレーム固定用テープ等においてカバーレイフィルムやベースフィルムとして好適に用いることができる、一定の特徴を有する熱可塑性共重合体からなる薄膜フィルムを用いた接着性絶縁フィルムとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高機能性、高性能性、小型化が更に進んでおり、それらに伴って用いられる電気部品に対する小型化、軽量化が求められている。このような市場要求に合わせて電子部品を実装する配線板も通常の硬質プリント配線板に対し、可撓性のあるFPCが注目され、急激にFPCの需要が増している。

【0003】ところで、FPCは柔軟で薄いベースフィルム上に回路パターンを形成し、その回路表面をカバーレイフィルムで保護したものを基本的な構成とし、ベースフィルムと回路パターン、また回路パターンとカバーレイフィルムは接着剤により貼り合わされているものである。

【0004】このFPCにおいて、ベースフィルム及びカバーレイフィルムには、共に材料として絶縁フィルムが用いられており、FPCの製造上使用上の観点から、この絶縁フィルムには機械特性、電気特性、耐化学薬品性、耐熱性、耐環境性などの特性が要求されている。このような要求を満たす絶縁フィルムとしては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリアミドフィルム、ポリエチレンフィルムなどを挙げることができるが、なかでもポリイミドフィルム、特に芳香族ポリイミドフィルムは、その優れた耐熱性、機械強度、電気特性等により、現在は最も広く用いられている。

【0005】また、FPCの製造においては、ベースフィルムと銅箔を接着剤を介して貼り合わせて銅張積層テープを作製し、この銅箔をエッチングして回路パターンを形成する。その後、この回路表面を保護する目的で接着剤を塗布したカバーレイフィルムを、前記形成された回路パターンの上に被せ、プレス等の熱圧着により貼着させる過程を経てFPCが作製されるのである。この際、カバーレイフィルムには回路の端子部や部品との接続部に穴や窓を開ける等の加工をしておく必要があり、穴等の開けられたカバーレイフィルムが上記形成された回路パターンの所定の位置に位置合わせをして貼り合わせられている。

【0006】このようにFPCの製作過程においては、接着剤は随所に用いられているが、従来、これらの用途に用いられる接着剤としてはエポキシ系接着剤が主流であった。しかし、この接着剤はポリイミドフィルムに比

して耐熱性が低く可撓性に乏しい等の問題があり、例えば、高温（250℃以上）になると接着剤が劣化してしまい、ベースフィルムやカバーレイフィルムとして使用するポリイミドフィルムの優れた特性を十分に活かすことができなかった。

【0007】また、かかる接着剤が塗布された薄いカバーレイフィルムに穴等を開けるのは、打ち抜き工程においてバリ・割れ欠けを生じやすく、作業が困難であることが指摘されていた。更に穴等の開けられたカバーレイフィルムを回路上の所定の位置に位置合わせをして貼り合わせる作業は殆ど手作業に近く、作業性が悪く、またコストもかかるものであった。更に、カバーレイフィルムに塗布された接着剤層の厚みが薄い場合においては、回路表面とカバーレイフィルムとの間にボイドが発生することがあり、一方、接着剤層の厚みが厚い場合においては、穴開け部等に接着剤がはみ出して、導通不良が生ずる等の問題があった。

【0008】そこで、ポリイミドフィルムの優れた特性を十分に活かすためにはポリイミド系の耐熱性接着剤を用いるのが好ましいという観点から、種々のポリイミド系接着剤が開発され、例えば、特公平3-12592号、特開平4-50279号に耐熱性接着剤として用いることのできる種々の熱可塑性ポリイミド系樹脂が開示されている。このようなポリイミド系接着剤を用いることにより、回路表面にカバーレイフィルムを貼り合わせた後にアルカリエッチングすることにより穴等を開けることができるようになり、上述のようにカバーレイフィルムを貼り合わせる際の位置あわせをする必要がなくなった。その結果、FPC製造の作業性がかなり向上し、コストを安くすることができ、また、フィルムの穴開け部等から接着剤がはみ出す心配もなくなった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】しかしながら、これらの熱可塑性ポリイミド系樹脂は、ポリイミドの状態においては汎用の有機溶媒に溶解せず、溶解性が悪いという問題があり、この熱可塑性ポリイミドを接着剤として使用するには、使用時にその前駆体であるポリアミド酸の溶液をベースフィルム又はカバーレイフィルムとする絶縁フィルム上に塗布して、乾燥させてから加熱してイミド化させ、接着剤層を形成するという工程が必要であった。そして、このように形成された接着剤層を300℃以上の高温に加熱することにより銅箔等を貼り合わせていたのである。

【0011】このような工程はFPCの作製において面倒な作業であるが、前記熱可塑性ポリイミド系樹脂を接着剤として使用する場合、FPCの製造過程を上記以上に簡略化することは困難であった。更に、これらの熱可塑性ポリイミド系樹脂は、吸水率が高く、吸湿後の電気特性は悪いという物性上に問題点があり、種々の用途に使用するには制約があった。

10

20

30

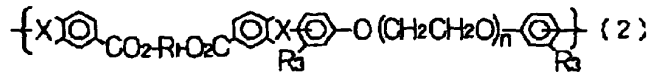
40

50

【0012】そこで、本発明者らは、上記従来の問題を解決し、耐熱性に優れ、かつ低温で優れた接着性を示し、あるいは、使用時に接着剤を塗布する工程を省略することができ、FPCのベースフィルムやカバーレイフィルムとして好適に用いることができる接着性絶縁フィルムとその製造方法を提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、耐熱性、接着性に優れ、更には吸水性が低く誘電特性にも優れた新規な熱可塑性樹脂を見出し、本発明に至ったのである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係る接着性絶縁フィルムの要旨とするところは、接着性を有しないポリイミドフィルムに片面又は両面に、ガラス転移温度(T_g*)



10 【0016】及び一般式(2)化8

【0017】

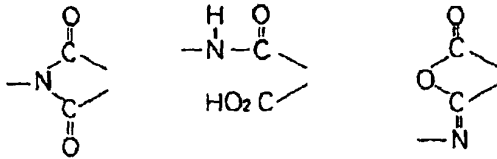
【化8】

ortho-, meta-, para-
n=1, 2, 3, 4

【0018】(式中、R₁、R₂は2価の有機基、R₃は水素、メチル基、フェニル基から選択される有機基を示し、nは1~4の整数である。また、Xは、化9

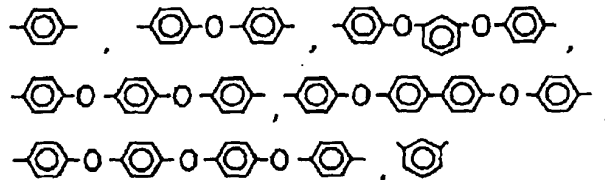
【0019】

【化9】



【0020】から選択される3価の結合基である。)で表されるブロック単位の双方又は少なくとも一方からなるポリイミド共重合体、ポリアミド酸共重合体、ポリイミド共重合体であることにある。

※



【0026】に示す2価の有機基の群から選択される少なくとも1種であることにある。

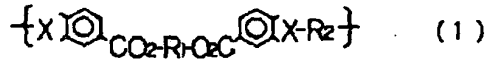
【0027】また、前記共重合体の一般式(1)(2)で表されるブロック単位の繰返し数において、モル分率〔(1)/(2)〕が50/50から99/1の範囲★

* g)が100℃~250℃であり、かつ吸水率が1%以下である熱可塑性樹脂からなる薄膜層を構成してなることにある。

【0014】また、前記熱可塑性樹脂が、一般式(1)化7

【0015】

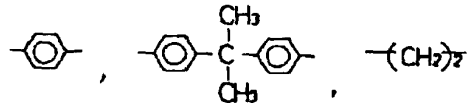
【化7】



※【0021】さらには、前記一般式(1)、(2)中のR₁が化10

【0022】

【化10】



【0023】に示す2価の有機基の群から選択される少なくとも1種であることにある。

【0024】また、前記一般式(1)中のR₂が化11

【0025】

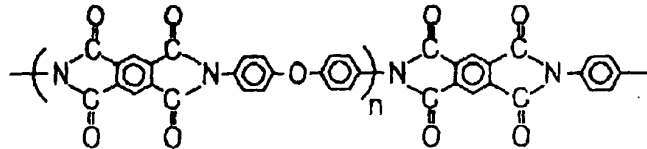
【化11】

★であることにある。

40 【0028】また、前記接着性を有しないポリイミドが、化12

【0029】

【化12】



【0030】で表される繰返し単位を有するポリイミド共重合体からなることにある。

50 【0031】次に、本発明に係る接着性絶縁フィルムの製造方法の要旨とするところは、前記一般式(1)及び

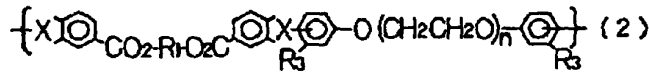
一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド系共重合体からなる熱可塑性樹脂の薄膜フィルムを、接着性を有しないポリイミドの片面又は両面に配設して熱的にラミネートすることにある。

【0032】また、本発明に係る接着性絶縁フィルムの他の製造方法の要旨とするところは、前記一般式(1)及び一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド系共重合体からなる熱可塑性樹脂のワニスを、接着性を有しないポリイミドの片面又は両面に流延塗布して乾燥させることにある。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明に係る接着性絶縁フィルムは、接着性を有しないポリイミドフィルムの片面又は両面に、接着剤の役割を果たしている特定の特性を示す熱可塑性樹脂、特に特定構造のポリイミド共重合体または、ポリアミド酸共重合体あるいはポリイソイミド共重合体からなる薄膜を積層させて上記共重合体のガラス転移温度(ガラス転移点)に近い温度でラミネートしたものである。そして、この接着性絶縁フィルムは、加工性、耐熱性に優れ、かつ低温で優れた接着性を示し、更に

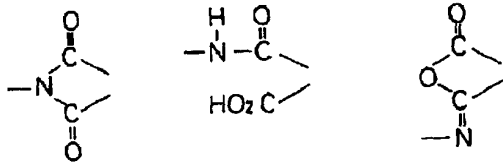
には吸水性が低く誘電特性にも優れた、FPCのベース*



【0039】(式中、R₁、R₂は2価の有機基、R₃は水素、メチル基、フェニル基から選択される有機基を示し、nは1~4の整数である。また、Xは化15

【0040】

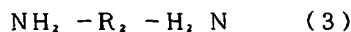
【化15】



【0041】から選択される3価の結合基である。)で表されるブロック単位の双方または少なくとも一方からなるポリイミド共重合体、ポリアミド酸共重合体、ポリイソイミド共重合体を積層してなる。

【0042】この共重合体の製造方法について、まず、説明する。

【0043】すなわち、上記共重合体のうちポリアミド酸共重合体を得るには、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中において、一般式(3)



(式中、R₂は2価の芳香族基を示す)で表される少なくとも1種の芳香族ジアミンと一般式(4)化16

【0044】

【化16】

*フィルム等に好適に用いられる。

【0034】詳しくは、本発明は、ガラス転移温度が100℃~250℃と吸水率が1%以下の特性を併せ持つポリイミド系の熱可塑性樹脂、特にポリイミド共重合体、ポリアミド酸共重合体、またはポリイソイミド共重合体からなる薄膜層を構成し、その熱可塑性樹脂の構造は、(1)及び(2)で表されるブロック単位の双方または少なくとも一方からなることを特徴とする共重合体からなるポリイミド系樹脂を用いる接着性絶縁フィルムに関するものであり、以下、本発明に係る接着性絶縁フィルムとその製造方法について説明する。

【0035】本発明に係る接着性絶縁フィルムは、接着性を有しないポリイミドフィルムの片面又は両面に、一般式(1)化13

【0036】

【化13】

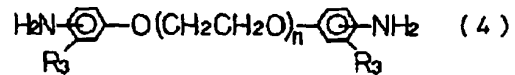


【0037】及び一般式(2)化14

【0038】

【化14】

ortho-, meta-, para-
n=1, 2, 3, 4

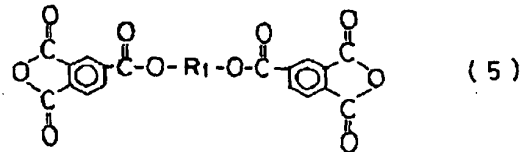


ortho-, meta-, para-
n=1, 2, 3, 4

【0045】(式中、R₁は水素、メチル基、フェニル基から選択される有機基を示し、nは1~4の整数である。)で表される少なくとも1種のジアミンの混合物を、または一般式(3)あるいは一般式(4)で表されるジアミンのいずれか一方を、有機溶媒中に溶解、または拡散させる。この溶液に一般式(5)化17

【0046】

【化17】

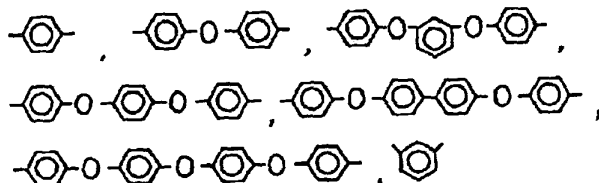


【0047】(式中、R₁は2価の有機基を示す。)で表される芳香族ジエステル酸二無水物を固体の状態または有機溶媒による溶液若しくはスラリーの状態で添加し、ポリアミド酸共重合体の溶液を得る。

【0048】なお、かかる反応において、上記添加手順とは逆に、まず、芳香族ジエステル酸二無水物成分を有

機溶媒中に溶解若しくは拡散させ、この溶液に前記芳香族ジアミンの固体若しくは有機溶媒による溶液若しくはスラリーを添加してもよい。

【0049】この時の反応温度は、 $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-5 \sim 20^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は、30分～6時間である。かかる反応により、本発明で用いられるポリアミド酸共重合体の溶液を得ることができる。*



【0052】から選択される2価の有機基であるジアミンを主成分とすることが更に好ましい。なお、上記の置換基 R_1 によって特定されるジアミンは、1種類で用いても2種類以上の混合として用いてもよい。

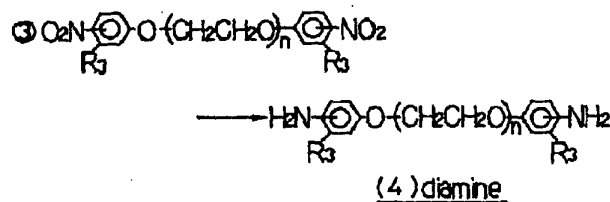
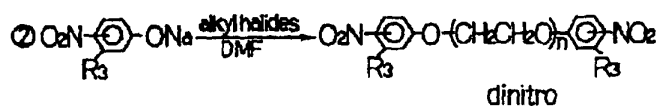
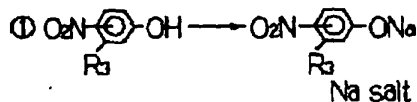
*【0050】なお、本発明に用いられる前記一般式

(3)で表される芳香族ジアミンとしては、本質的には種々の芳香族ジアミンが使用可能であるが、より具体的には、諸特性とのバランス面から特に一般式(3)中の R_1 が化18

【0051】
【化18】

※【0053】また、上記一般式(4)で表されるジアミン化合物としては、化19

【0054】
【化19】



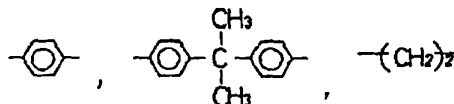
ortho-, meta-, para-
 $n=1, 2, 3, 4$

【0055】に示すように①ニトロフェノール誘導体からNa塩を合成し、②次いでアルキルハライドと反応させてジニトロ体とし、③更にバジウム活性炭素を用いて還元させることにより得ることができる。なお、一般式(4)中の R_3 は、水素、メチル基、フェニル基から選択され、アミノ基の位置はオルト、メタ、パラ位のいずれであってもよい。得られたジアミン化合物は、1種類で用いても2種類以上の混合物として用いてもよい。

【0056】また、本発明で用いられる前記一般式(5)で表される芳香族ジエステル酸二無水物としては、あらゆる構造の芳香族ジエステル酸二無水物が使用可能であるが、より具体的には、諸特性とのバランスから、一般式(5)中の R_2 が化20

【0057】

【化20】



【0058】から選択される2価の有機基である芳香族ジエステル酸二無水物を主成分とすることが望ましい。なお、上記 R_2 によって特定される芳香族ジエステル酸二無水物は、1種類で用いても2種類以上の混合物で用いてもよい。

【0059】なお、かかる新規芳香族ポリアミド酸共重合体溶液の生成反応に使用される有機溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミ

ド、N、N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒等を挙げることができる。これらを1種類の溶媒のみで用いることも、2種あるいは3種以上からなる混合溶媒として用いることもできる。さらに、これらの極性溶媒とポリアミド酸共重合体の非溶媒とからなる混合溶媒も用いることもできる。ポリアミド酸の非溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ等を挙げることができる。

【0060】かかる反応により、ポリアミド酸共重合体の溶液が得られるのである。そして、このポリアミド酸共重合体溶液を熱的及び／又は化学的に脱水閉環（イミド化）させることによりポリイミド共重合体の溶液が得られるのであるが、使用上、製造上の便宜からフィルム状に形成したポリイミドフィルムの状態で得るのが好ましい。

【0061】このイミド化の過程を例をあげて説明すると、熱的に脱水閉環する方法では、まず、上記芳香族ポリアミド酸共重合体の溶液を支持板、PET等の有機フィルム、ドラムあるいはエンドレスベルト等の支持体上に流延または塗布して膜状とし、乾燥させて自己支持性を有する膜を得る。この乾燥は150℃以下の温度で約5～90分間行うのが好ましい。

【0062】次いで、これを更に加熱して乾燥させつつイミド化して、上記一般式(1)及び一般式(2)で表されるブロック単位の双方または一方からなるポリイミド共重合体よりなるフィルムを得る。加熱の際の温度は、150～350℃の範囲の温度が好ましい。加熱の際の昇温速度には制限はないが、徐々に加熱し、最高温度が上記温度になるようにするのが好ましい。加熱時間はフィルム厚みや最高温度によって異なるが、一般には最高温度に達してから10秒～5分の範囲が好ましい。自己支持性を有する膜を加熱する際は、支持体から引き剥がし、その状態で端部を固定して加熱すると線熱膨張係数が小さい重合体を得られるので好ましい。

【0063】また、化学的に脱水閉環する方法では、上記ポリアミド酸共重合体の溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3アミンを加え、熱的に脱水する場合と同様の方法で処理すると、熱的に脱水する場合よりも短時間で所望のポリイミドフィルムが得られる。

【0064】熱的にイミド化する方法と、化学的にイミド化する方法とを比較すると化学的方法による方が得られたポリイミドフィルムの機械的強度が大きく、かつ線熱膨張係数が小さくなる利点がある。なお、熱的にイミド化する方法と化学的にイミド化する方法とを併用することも可能である。

【0065】このようにポリアミド酸共重合体をフィルム状に形成して熱的及び／又は化学的方法によりイミド化することによって、フィルム状のポリイミド共重合体

が得られる。

【0066】また、当業者であれば容易に類推し得る既知の反応により、上記ポリアミド酸共重合体溶液をイソイミド化させてポリイソイミド共重合体を得ることができる。具体的には、上記ポリアミド酸共重合体溶液にジシクロカルボジイミド(DCC)やトリフルオロ酢酸等を混合した後、ポリイミドフィルムを得る場合と同様にフィルム状に形成して乾燥させ、更に、加熱することによりイソイミド化させることができ、フィルム状のポリイソイミド共重合体を得られる。

【0067】このようにして得られた本発明に係る共重合体粉粒体において、一般式(1)及び一般式(2)で表されるブロック単位の繰返し数は、各々0又は1以上の整数であるが、100～250℃のガラス転移温度と1%以下の低吸水性及び3以下の誘電率を発現するためには、式(1)と(2)で表されるブロック単位の繰返し数の和が1以上でなければならない。但し、式

(1)(2)で表されるブロック単位の繰返し数が各々15を越えると、共重合比が偏り、共重合することの効果が小さくなる。具体的には、ガラス転移温度が高くなりすぎるため、低温接着性が認めにくくなる。従って、式(1)(2)で表されるブロック単位の繰返し数は各々15以下であることが好ましい。

【0068】特に、一般式(1)及び一般式(2)で表される繰返し数において、(1)(2)のモル分率〔(1)/(2)〕が50/50から99/1の範囲であるポリイミド共重合体、またはその構造異性体であるポリイソイミド共重合体、またはこれらの前駆体であるポリアミド酸共重合体からなるものが好ましい。これは、DA3EGを含む一般式(2)のモル分率が高くなるとガラス転移温度(Tg)が100℃以下となり、自己支持性が損なわれることによる。

【0069】なお、かかるポリアミド酸共重合体、ポリイミド共重合体、及びポリイソイミド共重合体の分子量は特に規制されるものではないが、得られるフィルムの強度を維持するためには、数平均分子量が5万以上、更には8万以上、特に10万以上、更には好ましくは12万以上が好ましい。

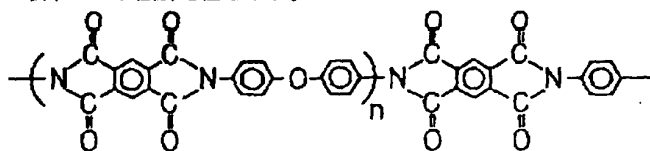
【0070】ただし、ポリイミド共重合体の分子量は、直接測定が困難な場合が多く、このようなときには間接的な方法によって推測による測定がなされる。たとえば、ポリイミド共重合体が、ポリアミド酸共重合体から合成される場合には、ポリアミド酸共重合体の分子量に相当する値がポリイミド共重合体の分子量とされる。

【0071】以上のようにして得られたポリイミド共重合体は上記一般式(1)及び一般式(2)で表されるブロック単位の繰返し数によるモル分率〔(1)/(2)〕が、50/50から99/1の範囲にあり、優れた熱可塑性、耐熱性、低温での接着性、低吸水性、低誘電率特性を併せ有している。また、これらの前駆体で

13

あるポリアミド酸共重合体や構造異性体であるポリイソイミド共重合体はポリイミド共重合体と同様の特性を示す。これらは、接着性絶縁フィルムを銅箔等と接着させる際の加熱により容易にポリイミドに変化するのである。

【0072】すなわち、上記ポリイミド系共重合体は、いずれもポリイミドの特徴である優れた耐熱性を有するとともに、その組成により100℃から250℃の間で明確なガラス転移温度を持ち、ガラス転移温度に近い温度でラミネートすることにより優れた接着性を示す。更に、これらの共重合体は20℃の純水に24時間浸した時の吸水率が1%以下という低吸水性を示し、また誘電率は1MHZ（常態）で3以下という低誘電性を示す。*



【0076】で表される繰り返し単位を有するポリイミドフィルムを用いるのが好ましい。

【0077】また、本発明に係る接着性絶縁フィルムの他の方法としては、前記ポリアミド酸共重合体、又はポリイミド共重合体、又はポリイソイミド共重合体は、有機溶媒に溶解させることができるので、上記共重合体のワニスに必要に応じて所望の触媒等を添加しこのワニスを接着性を有しないポリイミドフィルムの両面又は片面に塗布して乾燥させる方法もある。

【0078】また、ポリアミド酸共重合体溶液にはイミド化やイソイミド化のための触媒等を添加してもよく、塗布して乾燥させた後、更に加熱してイミド化、イソイミド化させるようにしてもよい。なお、触媒として使用される第3アミンとしては、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、イソキノリン等が好ましい。イソイミド化の例としては、例えば、ポリアミド酸共重合体100gに、ジシクロカルボジイミド（DCC）13gを添加し、よく攪拌し、この溶液を接着性を有しないポリイミドフィルム上に塗布して150℃で30分間乾燥させ、更に200℃で5分間加熱することによりイソイミド化させることができる。但し、イソイミド化させた共重合体層は、容易にイミド化されてポリイミドに変化すると考えられる。

【0079】ところで、上記繰り返し単位を有する共重合体からなるフィルムは、ベースフィルム等として使用し得る十分な機械強度を有しているの、上述のように接着性を有しないポリイミドフィルムの両面又は片面に積層して接着剤層として用いるだけでなく、上記共重合体からなるフィルム自体を本発明の接着性絶縁フィルムとすることも可能である。

【0080】以上のようにして得られた本発明に係る接

14

*【0073】そして、上述のようにして得られたフィルム状のポリイミド共重合体、またはポリアミド酸共重合体、またはポリイソイミド共重合体を、接着性を有しないポリイミドフィルムの両面又は片面に配設して熱圧着させることにより、本発明に係る接着性絶縁フィルムを製造することができる。

【0074】なお、この接着性を有しないポリイミドフィルムとしては、一般的なポリイミドフィルムを使用することができるが上記共重合体との密着性から、特に化

【0075】

【化21】

着性絶縁フィルムは、低温で優れた接着性を示し、この接着性絶縁フィルムと銅箔等とを重ね合わせて熱圧着させることにより、容易に銅張積層テープを作製することができる。また、本発明に係る接着性絶縁フィルムは、優れた耐熱性を示し、更に、低吸水性、誘電特性に優れ、保管中にこの接着性絶縁フィルムが吸湿して電気特性等が悪くなることもない。更に、かかる接着性絶縁フィルムは全てポリイミド系樹脂で構成されており、ポリイミドの優れた特性を十分に活かすことができる。

【0081】従って、本発明により接着性絶縁フィルムとしての供給が可能となり、この接着性絶縁フィルムは、FPC用のベースフィルムやカバーレイフィルムとして好適に用いることができる。すなわち、ベースフィルムやカバーレイフィルムとして用いる場合に、従来のように貼り合わせの際に接着剤を塗布して接着剤層を形成する必要はなく、FPCの製造工程を簡略化できる。特に、カバーレイフィルムに用いた場合、予め穴明け加工をして位置合わせをして回路上に貼り合わせる必要がなく、回路表面に本発明の接着性絶縁フィルムをカバーレイフィルムとして貼り合わせた後に、アルカリエッチングによってこのカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接続部となる穴や窓を開けることができ、非常に作業性が向上するのである。更に、従来の熱可塑性ポリイミドを接着剤として用いた場合よりも低いラミネート温度、例えば150～300℃の温度域で接着させることができ、かつ、接着強度も優れている。

【0082】以上のように、本発明に係る接着性絶縁フィルムを用いることにより、FPCの製造において接着剤を塗布する必要がなくなり、作業性が向上するとともに、ポリイミドの特性を十分に活かすことができ、耐熱性、可撓性等に優れたFPCを作製することができる。

その他、本発明にかかる接着性絶縁フィルムは、両面F

PCや多層FPCの製造においても好適に用いられ、リードオンチップ・リードフレーム固定用テープ等々に使用され得る等、その他、用途は特に限定されない。

【0083】以上、本発明に係る接着性絶縁フィルムとその製造方法について説明したが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲内で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施しうるものである。

【0084】以下に、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではなくその趣旨を逸脱しない範囲で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施しうるものである。

【0085】

【実施例】

【0086】はじめに、本発明の実施例において用いる一般式(4)で表されるジアミン化合物のうち、ビス(2-(4-アミノフェノキシ)エトキシ)エタン(以下、DA3EGという。)の調整方法を説明し、実施例の参考にする。

【0087】[p-ニトロフェノールNa塩の合成]メカニカルスターラーを取りつけた1リットル容のセバラブルフラスコに、192.99g(1.39mol)のp-ニトロフェノールと55.5g(1.39mol)の水酸化ナトリウムを水500ccに溶解させた水溶液を仕込んだ。100℃で4時間反応させた後、室温に戻した。このまま反応溶液を1夜静置したところ、結晶が析出してきたので、濾過床上で結晶を集めた。水を取り除くために、トルエンで結晶を洗浄し、乾燥させたところ、165.57g(収率;74.0%)のNa塩を得た。融点は、113.4℃(文献値;113℃)であった。

【0088】[ビス(2-(4-ニトロフェノキシ)エトキシ)エタンの合成]滴下ロートとメカニカルスターラーを取りつけた1リットル容のセバラブルフラスコに、74.5g(0.46mol)のp-ニトロフェノールNa塩と250mlのDMFを仕込み、反応系を140℃にした。Na塩が完全に溶解した後、滴下ロートより、43g(0.23mol)の1,2-ビス(2-クロロエトキシ)エタンをゆっくり滴下した。1夜反応を続けた後、反応溶液を大量の水にあげ、沈澱物を得た。沈澱物を吸引濾過により集めた後、トルエンを溶媒として再結晶操作を行ったところ、59.14g(収率;65.6%)のジニトロ体;ビス(2-(4-ニトロフェノキシ)エトキシ)エタンを得た。融点は、96.2℃(文献値;96℃)であった。

【0089】[ビス(2-(4-アミノフェノキシ)エトキシ)エタン(DA3EG)の合成]ジムロート還流冷却管、滴下ロートとメカニカルスターラーを取りつけた1

リットル容のセバラブルフラスコに、26.26g(0.067mol)のビス(2-(4-ニトロフェノキシ)エトキシ)エタンと500mlのエタノールと3gの10%のバラジウム活性炭素を仕込んだ。還流を開始した後に、滴下ロートにより、16g(0.135mol)のヒドラジン1水和物をゆっくり滴下した。1夜還流を続けた後、セライト床を用いて減圧下にバラジウム活性炭素を濾過した。溶媒を減圧下に留去したところ、固体状の粗生成物が得られた。エタノールを溶媒として再結晶操作を行ったところ、10.07g(収率;45.3%)のジアミン;ビス(2-(4-アミノフェノキシ)エトキシ)エタンが得られた。融点は、95.0℃(文献値;92.7℃)であった。

【0090】以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0091】

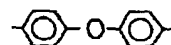
【実施例1】攪拌機を備え、窒素置換した500ml容の三口フラスコに一般式(3)で表されるオキシジアニリン(以下ODAという)20.02g(0.10mol)と上述のようにして得られた一般式(4)で表されるDA3EG16.6g(0.050mol)とジメチルホルムアミド(以下DMFという)250gを仕込んだ。その中に、一般式(5)で表される3,3',4,4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物(以下EGDAという)61.55g(0.15mol)を、60gまで粉体で添加し、更にB型粘度計の測定による三口フラスコ中の粘度に注目しながら、EGDA1.55gをDMF30gに溶解させたものを、三口フラスコ内に徐々に投入した。最大粘度に達したところで、EGDA溶液の投入を終了し、1時間攪拌しながら放置した。その後、DMFを40g加えて攪拌し、一般式(1)と一般式(2)のモル比が60:40のポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液の構造は一般式(1)中のR₁基が

-CH₂-CH₂-

及び一般式(1)中のR₂が化22

【0092】

【化22】



【0093】また、一般式(2)中のR₁基が水素基、nが3であり、置換部位はバラ位であった。また、到達粘度は2500ポイズであった。なお、粘度は5℃にて測定した。

【0094】一方、100ml容メスフラスコにイソキノリン10.0gと無水酢酸10.0g、DMF10.0gを取りよく攪拌した。そして、上記作製したポリアミド酸溶液100g容にこのメスフラスコ中の溶液を加えて2分間よく攪拌し、脱気した。この溶液をPETフ

フィルム上に塗布し、80℃で25分間加熱し、PETフィルムを剥がした後、端部を固定して100℃から250℃へ連続的に昇温し、昇温後5分間加熱してイミド化させ、25μm厚の熱可塑性ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、ガラス転移温度(℃)、吸水率(%)、誘電率を測定した。ガラス転移温度についてはTMAにより測定し、吸水率についてはASTM D-570に従って20℃の純水中に浸した後の重量変化率を測定した。また、誘電率についてはQメーター法(常態、1MHz)により測定した。【0095】そして、上記得られた25μm厚の可塑性ポリイミドフィルムをアミノシラン処理(A1100、メタノール2wt%溶液)を施した「アビカル25NP*

*I(登録商標;25μm厚のポリイミドフィルム、鐘淵化学工業株式会社製)」の上に重ねて300℃、2.2cm/min、10kg/cm²の条件でラミネートして接着させ、本発明の接着性絶縁フィルムを得た。

【0096】得られた接着性絶縁フィルムの接着強度を調べるため、このフィルム上に銅箔(35μm厚)を重ねて250℃、20kg/cm²で10分間加熱プレスすることにより銅張積層テープを得て、この銅張積層テープを用いてJIS K6481に従い、そのピール強度(kg/cm)を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0097】

【表1】

	ガラス転移 温度(℃)	吸水率 (%)	誘電率	ピール強度 (kg/cm)	備 考
実施例 1	151	0.70	2.9	2.1	
実施例 2	165	0.85	2.9	1.6	
実施例 3	175	0.80	2.9	1.5	
比較例 1	238	1.98	3.3	0.8	
比較例 2	—	—	—	—	製膜性なし
比較例 3	—	—	—	—	製膜性なし

【0098】

【実施例2】ODAを24.02g(0.12mol)、DA3EGを9.96g(0.030mol)を使用する他は、実施例1と同様にして、一般式(1)と一般式(2)のモル比が80:20であるポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液の構造は実施例1と同様であった。また、到達粘度は2000ポイズであった。なお、粘度は5℃にて測定した。

【0099】この溶液をPETフィルム上に塗布し、実施例1と同様の方法で、イミド化させ、25μm厚の熱可塑性ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様に、ガラス転移温度(℃)、吸水率(%)、誘電率を測定した。

【0100】そして、上記得られた25μm厚の可塑性ポリイミドフィルムを実施例1と同様の処理を施し、「アビカル25NPI」の上にラミネートして接着させ、本発明の接着性絶縁フィルムを得た。

【0101】得られた接着性絶縁フィルムの接着強度を調べるため、このフィルム上に銅箔(35μm厚)を重ねて250℃、20kg/cm²で10分間加熱プレスすることにより銅張積層テープを得て、この銅張積層テープを用いてJIS K6481に従い、そのピール強度(kg/cm)を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0102】

【実施例3】ODAを27.03g(0.135mol)、DA3EGを4.98g(0.015mol)を使用する他は、実施例1と同様にして、一般式(1)と一般式(2)のモル比が90:10であるポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液の構造は実施例1と同様であった。また、到達粘度は2000ポイズであった。なお、粘度は5℃にて測定した。

【0103】この溶液をPETフィルム上に塗布し、実施例1と同様の方法で、イミド化させ、25μm厚の熱可塑性ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて、実施例1と同様に、ガラス転移温度(℃)、吸水率(%)、誘電率を測定した。

【0104】そして、上記得られた25μm厚の可塑性ポリイミドフィルムを実施例1と同様の処理を施し、「アビカル25NPI」の上にラミネートして接着させ、本発明の接着性絶縁フィルムを得た。

【0105】得られた接着性絶縁フィルムの接着強度を調べるため、このフィルム上に銅箔(35μm厚)を重ねて250℃、20kg/cm²で10分間加熱プレスすることにより銅張積層テープを得て、この銅張積層テープを用いてJIS K648

フロントページの続き

(72)発明者 永野 広作
滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 鐘淵化学
工業株式会社滋賀工場内